

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121530

(43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.Cl.

C09J179/08  
 B32B 27/18  
 B32B 27/34  
 C08G 73/10  
 C09J 7/00  
 C09J 7/02  
 C09J183/04  
 C09J183/07  
 H01L 21/52

(21)Application number : 2000-315940

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.2000

(72)Inventor : MASUKO TAKASHI  
 AICHI KATSUhide  
 HASEGAWA YUJI  
 TAKEDA SHINJI

(54) ADHESIVE FILM, ITS MANUFACTURING METHOD AND SEMICONDUCTOR DEVICE  
 HAVING ADHESIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive film which bonds an electronic part such as a semiconductor element to a lead frame and an insulating support substrate and has high adhesion at a high temperature, low stress properties, and low temperature adhesion with or without a substrate, a method for manufacturing the film, and a semiconductor device using the film.

SOLUTION: The method for manufacturing the adhesive film comprises steps of (I) mixing 100 pts.wt. polyimide resin, 0.01-50 pts.wt. silane coupling agent to be represented by the formula (wherein X is a vinyl, amino, glycidoxy, methacryloxy, mercapto or isocyanate group; n is 1-10; and R1 is a 1-10C alkyl group), 0-200 pts.wt. thermosetting resin, and 0-8,000 pts.wt. filler in an organic solvent, (II) coating the resulting mixed fluid on a substrate, and (III) heating and drying the coated film. A semiconductor element is obtained by bonding a support member having the above adhesive film to the back surface of a semiconductor. The semiconductor device has an electronic part to which the semiconductor element has been bonded.



(1)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-121530  
(P2002-121530A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>8</sup> (参考)
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	Z 4 J 0 0 4
	27/34		4 J 0 4 0
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00	5 F 0 4 7
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-315940(P2000-315940)

(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000. 10. 16)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 増子 崇

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72) 発明者 愛知 且英

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72) 発明者 長谷川 雄二

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

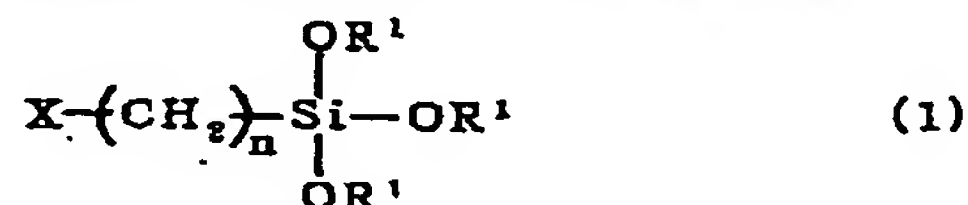
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着フィルム、その製造法及び接着フィルム付き半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板とを接着させる接着フィルムであり、高温時の高接着力、低応力性、低温接着性を備えた基材付き及び基材無し接着フィルム、それらフィルムの製造法、及びそれらのフィルムを用いた半導体装置を提供する。

【解決手段】 (I) ポリイミド樹脂100重量部、式(1)で表されるシランカップリング剤0.01~50重量部、熱硬化性樹脂0~200重量部、フィラー0~8000重量部を有機溶媒中で混合し、(II) 基材上に上記混合液の層を形成させ、(III) 加熱、乾燥する工程を含む接着フィルムの製造法、前記接着フィルム付き支持部材を半導体の裏面に接着した半導体素子並びに該素子を接着した電子部品を有す半導体装置。



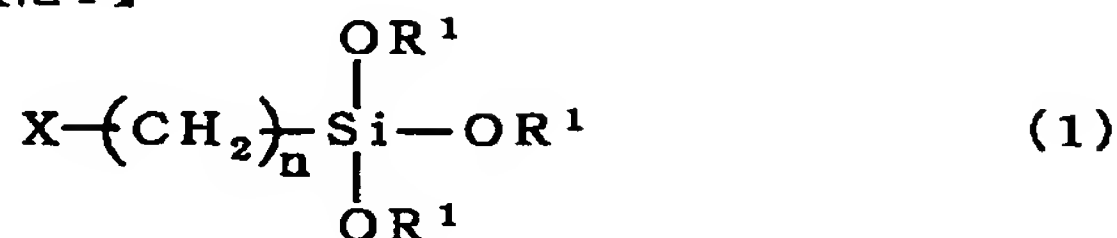
(Xはビニル、アミノ、グリシドキシ、メタクリロキ

シ、メルカプト、イソシアネート基、nは1~10、R<sup>1</sup>はC=1~10のアルキル基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリイミド樹脂及び (B) 下記一般式 (1)

【化1】



(式中、Xはビニル基、アミノ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、イソシアネート基からなる群より選ばれる有機基を示し、nは1～10の整数\*

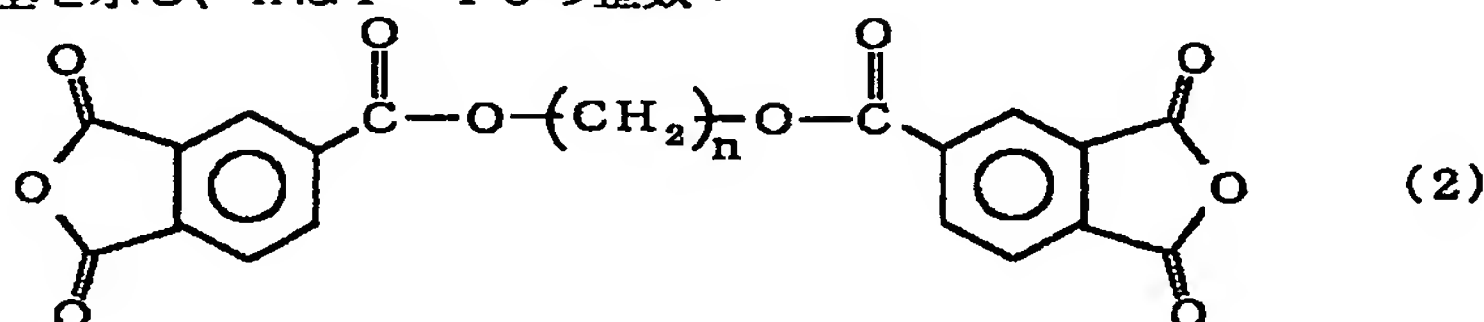
\*を示し、3つのR<sup>1</sup>は各々独立に、炭素数1～10のアルキル基を示す)で表されるシランカップリング剤を含有してなる接着フィルム。

【請求項2】 さらに (C) 熱硬化性樹脂を含有してなる請求項1記載の接着フィルム。

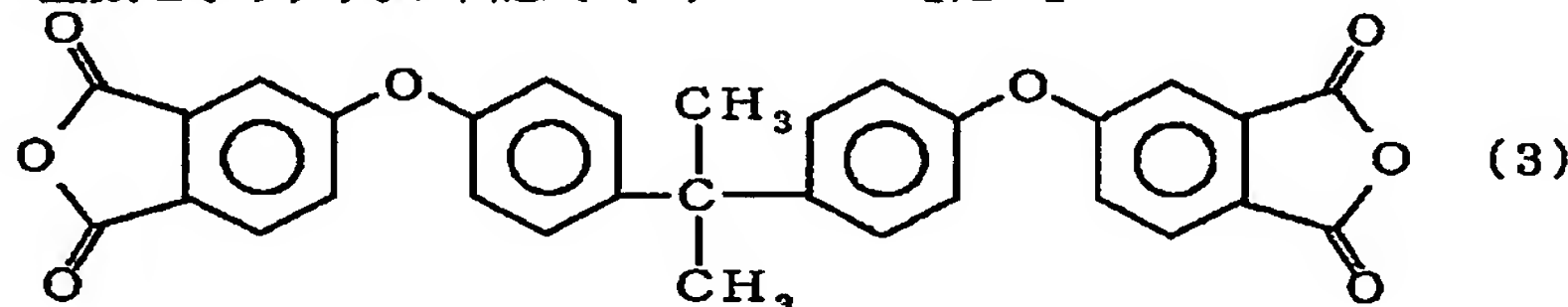
【請求項3】 さらに (D) フィラーを含有してなる請求項1又は2記載の接着フィルム。

【請求項4】 上記ポリイミド樹脂が、下記一般式 (2)

【化2】



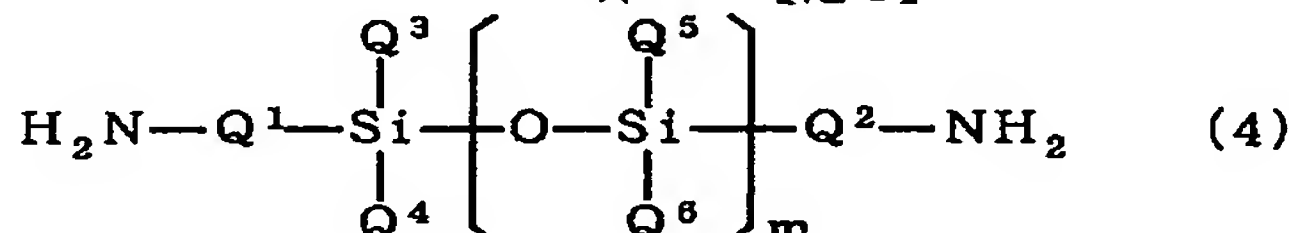
(式中、n=2～20の整数を示す)又は下記式 (3) ※ ※ 【化3】



で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の接着フィルム。

★【請求項5】 ポリイミド樹脂が、上記一般式 (2) 又は上記式 (3) で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式 (4)

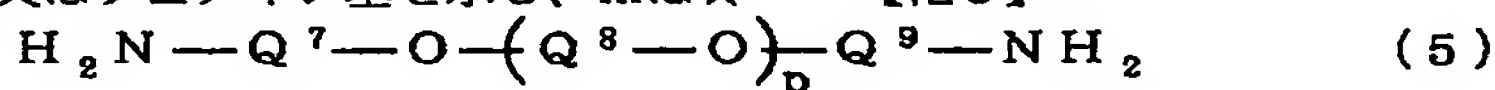
【化4】



(式中、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は各々独立に炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有していてもよいフェニレン基を示し、Q<sup>3</sup>、Q<sup>4</sup>、Q<sup>5</sup>及びQ<sup>6</sup>は各々独立に炭素数1～5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、mは☆

☆1～50の整数を示す)で表されるシロキサン系ジアミンが全ジアミンの30モル%以上を含むジアミン又は下記一般式 (5)

【化5】



(式中、Q<sup>7</sup>、Q<sup>8</sup>及びQ<sup>9</sup>は各々独立に炭素数1～10のアルキレン基を示し、pは1～10の整数を示す)で表される脂肪族エーテル系ジアミンが全ジアミンの10モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項6】 上記シランカップリング剤が、上記一般式 (1) 中のXがグリシドキシ基又はメルカプト基である請求項1～5のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項7】 上記接着フィルムが、脱鉛半田実装半導体装置用である請求項1～6のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項8】 基材の片面又は両面に、直接又は他の層

を介して請求項1～7のいずれかに記載の接着フィルムが積層されてなる基材付き接着フィルム。

【請求項9】 上記基材が耐熱性のフィルムである請求項8記載の基材付き接着フィルム。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の接着フィルムとダイシングテープとをラミネートすることにより一体化してなる半導体用接着フィルム。

【請求項11】 (I) ポリイミド樹脂100重量部に対して、上記一般式 (1) で表されるシランカップリング剤0.01～50重量部、熱硬化性樹脂0～200重量部、及びフィラー0～8000重量部を有機溶媒中で混合し、(II) 基材上に上記混合液の層を形成させ、(III) 加熱・乾燥する、工程を含む接着フィルムの製

造法。

【請求項12】 さらに（IV）基材を除去する工程を含む請求項11記載の接着フィルムの製造法。

【請求項13】 支持部材上に請求項1～10のいずれかに記載の接着フィルムを接着させてなる接着フィルム付き支持部材。

【請求項14】 半導体素子の裏面に請求項1～10のいずれかに記載の接着フィルムを接着させてなる接着フィルム付き半導体素子。

【請求項15】 半導体素子を請求項1～10のいずれかに記載の接着フィルムを用いて、支持部材及び半導体素子を接着した電子部品を有してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着フィルム、その製造法、接着フィルム付き支持部材、接着フィルム付き半導体素子及び半導体装置に関する。さらに詳しくは、半導体素子等の電子部品と、リードフレーム及び絶縁性支持基板等の支持部材との接着材料、すなわちダイ

【0002】

【従来の技術】半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材との接着材料としては、従来、Au-Si共晶合金、半田、銀ペースト、接着フィルム等が知られている。これらの中で、Au-Si共晶合金及び半田は弾性率が大きく、半導体素子の高集積化に対応した大型チップへの適用が困難なため、近年は、弾性率が小さい銀ペーストや接着フィルムが主に使用されている。

【0003】銀ペーストは耐熱信頼性の点から熱硬化性樹脂を主成分としたものが主流であり、接着フィルムはフィルム形成性の点から熱可塑性樹脂を主成分としたものが主流である。

【0004】上記の接着材料を用いて、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材とを接着し、樹脂封止材料で封止した半導体パッケージは、実装基板に半田で実装される。このとき、パッケージ全体が半田の熔融温度である240℃前後の高温に曝される。

【0005】近年、地球規模での環境保全対策に伴い、欧州などを中心に、鉛に関する法的規制がますます強化されてきている。それに伴って、実装半田についても鉛フリー化が推進されており、高信頼性が求められる分野では、現行のSn-Pb系に替わってSn-Ag系半田が最有力である。

【0006】実装半田がSn-Ag系に切り替わると、Sn-Pb系よりも融点が高いため、リフロー炉の最高

温度は、現行の系に比べて20℃～30℃高くなる。従って、ダイボンド用の接着材料には、リフロー温度の上昇に耐え、これまで以上に信頼性を向上させた材料が求められるようになる。

【0007】また、近年使われ始めている銅リードフレーム（熱により酸化を受けやすい）や絶縁性支持基板（熱伝導性が低い）は、共に熱膨張係数が大きいため、加熱接合時に反り易く、このような支持基板への接合に接着フィルムを適用する場合、低応力で、かつ低温で接着できる材料が強く望まれる。

【0008】熱硬化性樹脂を主成分とした銀ペーストでは、液状でなければならないという制約から、材料設計上、信頼性と低応力性を両立させることは難しい。

【0009】熱可塑性樹脂を主成分とした接着フィルムの場合、融点が高い熱可塑性樹脂を選んで用いると、接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージを少なくすることができる。しかし、融点の低い熱可塑性樹脂を用いた接着フィルムは、熱時の接着力が低いので、例えば、ワイヤボン

ド工程、実装工程等といった、ダイボンド後の熱処理に耐えられないという問題がある。

【0010】熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を併用した接着フィルムも提案されている。このような接着フィルムは、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いることによって、接着温度の低温化を図り、熱硬化性樹脂を使用することによって、熱時における高い接着力と共に実装時における240℃前後の半田付け熱処理にも耐えることができる。

【0011】しかし、実装半田の鉛フリー化に伴い、リフロー温度が240℃前後から270℃前後に高温化すると、接着フィルムの組成について、上記のような融点の低い熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の組み合わせのみでは、低応力かつ低温接着性を維持しつつ、高い信頼性を確保することは難しくなっている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～6記載の発明は、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板とを接着させる接着フィルムであって、高温時の高接着力と共に、銅リードフレーム又は絶縁性支持基板にも好適に使用できる、低応力性及び低温接着性を兼ね備えた接着フィルムを提供するものである。請求項7記載の発明は、上記課題に加え、さらに脱鉛半田実装時に要求される、270℃前後の半田付け熱履歴にも耐えることのできる接着フィルムを提供するものである。

【0013】請求項8及び9記載の発明は、上記課題に加え、厚膜のフィルムを得ることができ、さらにTAB用及びLOC用としても好適な基材付き接着フィルムを提供するものである。請求項10記載の発明は、フィルムの仮張りの工程及びその際に使用する機器を必要としないことを特長とする上記半導体装置の製造に用いられ



る半導体用接着フィルムを提供するものである。

【0014】請求項1記載の発明は、上記課題を解決する接着フィルムを、膜厚及び特性のばらつきを極めて少なくすることができ、さらに生産性よく製造できる接着フィルムの製造法を提供するものである。請求項12記載の発明は、上記課題を解決する接着フィルムを、膜厚及び特性のばらつきを極めて少なく製造し、さらに生産性よく製造できる上記接着フィルムの製造法を提供するものである。

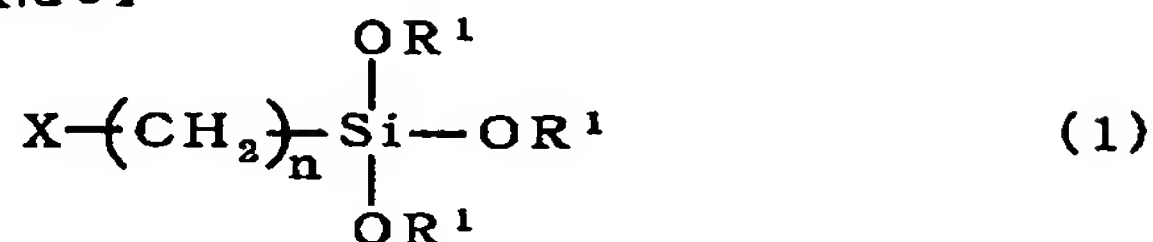
【0015】請求項13記載の発明は、このものを用いた半導体装置に、耐久性及び耐熱性を付与する上記接着フィルム付き支持部材を提供するものである。請求項14記載の発明は、このものを用いた半導体装置に、耐久性及び耐熱性を付与する上記接着フィルム付き半導体素子を提供するものである。請求項15記載の発明は、耐久性及び耐熱性に優れた半導体装置を提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)ポリイミド樹脂及び(1)下記一般式(1)

\* ミド樹脂及び(B)下記一般式(1)

【化6】

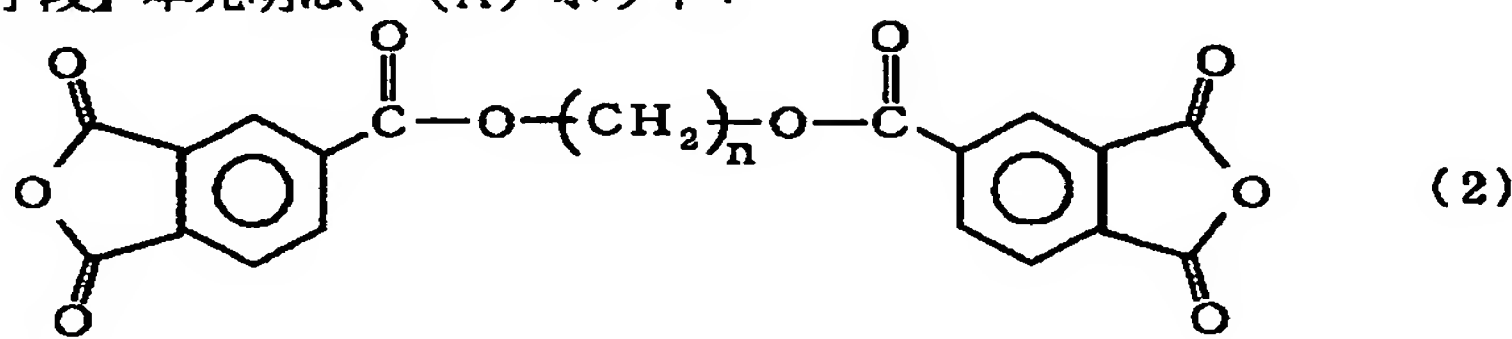


(式中、Xはビニル基、アミノ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、イソシアネート基からなる群より選ばれる有機基を示し、nは1~10の整数を示し、3つのR<sup>1</sup>は各々独立に、炭素数1~10のアルキル基を示す)で表されるシランカップリング剤を含有してなる接着フィルムに関する。

【0017】また本発明は、上記接着フィルムが、さらに(C)熱硬化性樹脂を含有してなる上記接着フィルムに関する。また本発明は、上記接着フィルムが、(D)フィラーを含有してなる上記接着フィルムに関する。

【0018】また、本発明は下記一般式(2)

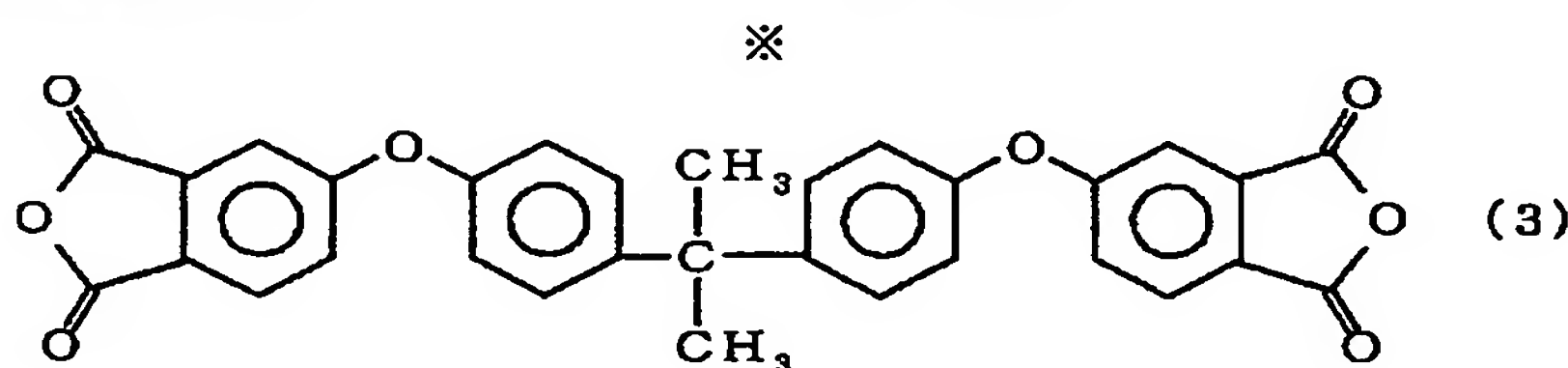
【化7】



(式中、n=2~20の整数を示す)

又は下記式(3)

※【化8】

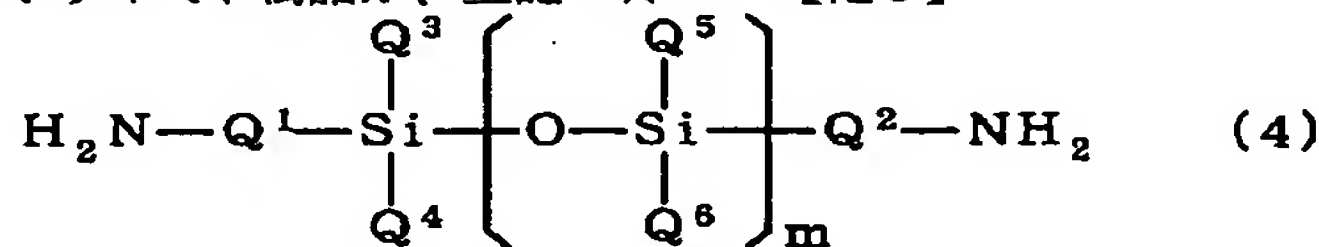


で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である上記接着フィルムに関する。

【0019】また本発明は、ポリイミド樹脂が、上記一般式(2)又は上記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式(4)

★一般式(2)又は上記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式(4)

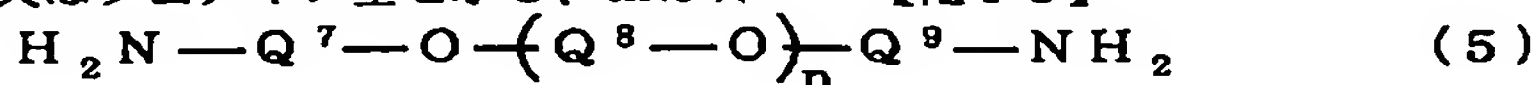
【化9】



(式中、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は各々独立に炭素数1~5のアルキレン基又は置換基を有していてもよいフェニレン基を示し、Q<sup>3</sup>、Q<sup>4</sup>、Q<sup>5</sup>及びQ<sup>6</sup>は各々独立に炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、mは☆

☆1~50の整数を示す)で表されるシロキサン系ジアミンが全ジアミンの30モル%以上を含むジアミン又は下記一般式(5)

【化10】



(式中、Q<sup>7</sup>、Q<sup>8</sup>及びQ<sup>9</sup>は各々独立に炭素数1~10のアルキレン基を示し、pは1~10の整数を示す)で表される脂肪族エーテル系ジアミンが全ジアミンの10モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリ

イミド樹脂である上記接着フィルムに関する。

【0020】また本発明は、上記シランカップリング剤が、上記一般式(1)中のXがグリシドキシ基又はメルカプト基である上記接着フィルムに関する。また本発明

は、上記接着フィルムが、脱鉛半田実装半導体装置用である上記接着フィルムに関する。

【0021】また本発明は、基材の片面又は両面に、直接又は他の層を介して上記接着フィルムが積層されてなる基材付き接着フィルムに関する。また本発明は、上記基材が耐熱性のフィルムである上記基材付き接着フィルムに関する。また本発明は、上記接着フィルムとダイシングテープをラミネートすることにより一体化した半導体用接着フィルムに関する。

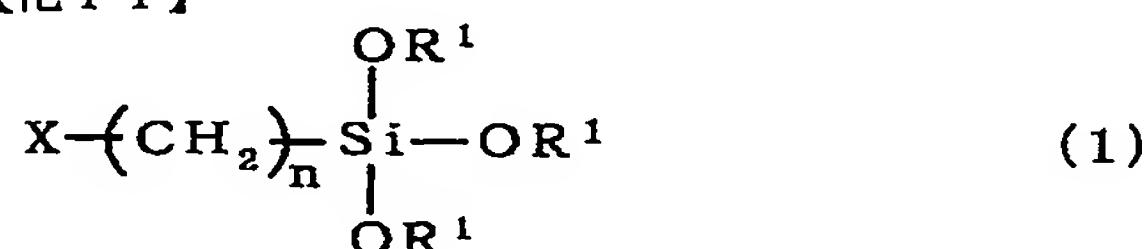
【0022】また、本発明は、(I) ポリイミド樹脂100重量部に対して、上記一般式(1)のシランカップリング剤を0.01～50重量部、熱硬化性樹脂を0～200重量部、及びフィラー0～8000重量部を有機溶媒中で混合し、(II) 基材上に上記混合液の層を形成させ、(III) 加熱・乾燥する工程を含む上記基材付き接着フィルムの製造法に関する。また、本発明は、さらに(IV) 基材を除去する工程を含む上記接着フィルムの製造法に関する。

【0023】また、本発明は、支持部材上に上記接着フィルムを接着させてなる接着フィルム付き支持部材に関する。また、本発明は、半導体素子の裏面に上記接着フィルムを接着させてなる接着フィルム付き半導体素子に関する。また、本発明は、半導体素子を上記接着フィルムを用いて、支持部材及び半導体素子を接着した電子部品を有してなる半導体装置に関する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の接着フィルムは、ポリイミド樹脂及び下記一般式(1)

【化11】



(式中、Xはビニル基、アミノ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、イソシアネート基からなる群より選ばれる有機基を示し、nは1～10の整数を示し、3つのR<sup>1</sup>は各々独立に、炭素数1～10のアルキル基を示す)で表されるシランカップリング剤を含有してなる接着フィルムであり、この接着フィルムを半導体チップと支持部材との接着材料に用いることによって、得られる半導体装置に、優れた耐湿信頼性、耐熱信頼性を付与することができる。

【0025】この点で本発明の接着フィルムは、従来よりも高い温度のリフロー工程におけるリフロークラック及び剥離の抑制に効果的である。このような特性は、例えばSn-Ag系半田のような脱鉛半田を用いて電子部品を実装する場合に求められるため、本発明の接着フィルムは脱鉛半田実装用として最適である。

【0026】上記一般式(1)中のR<sup>1</sup>としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペン

チル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられ、入手が容易である点でメチル基、エチル基及びペンチル基が好ましい。

【0027】上記一般式(1)中のXとしては、例えば、ビニル基、アミノ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、イソシアネート基等の有機官能基が挙げられ、中でも、脱鉛半田実装用フィルムに求められる条件、例えば、高いリフロー温度に対する優れた耐性等を付与できる点で、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基及びイソシアネート基が好ましく、グリシドキシ基及びメルカプト基がより好ましい。

【0028】上記一般式(1)中のnは1～10の整数であるが、1～5が好ましく、2～4がより好ましい。nが10を超えると、接着強度が弱くなる。

【0029】このようなシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン、ポリオキシエチレンプロピルトリアルコキシシラン、ポリエトキシジメチルシロキサン等が挙げられ、中でも3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましく、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランがより好ましい。これらシランカップリング剤は、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

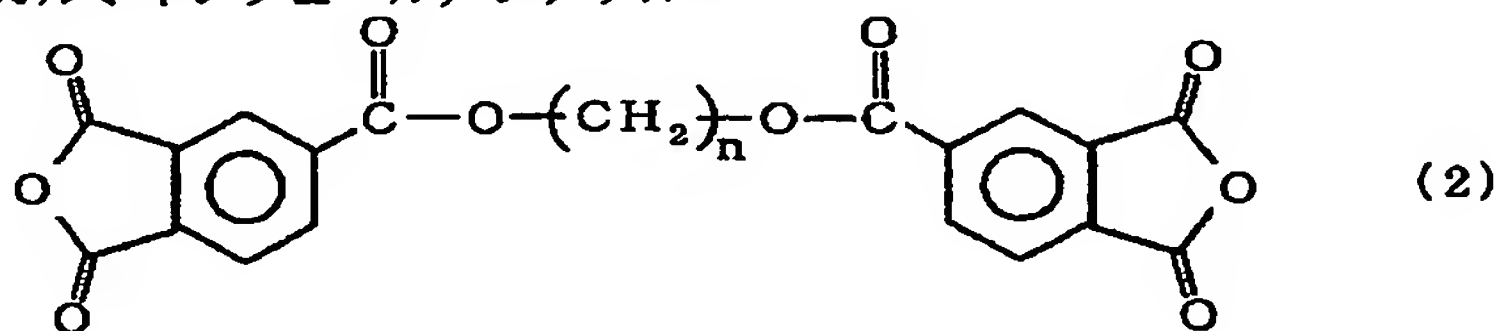
【0030】上記のシランカップリング剤の含量は、ポリイミド樹脂100重量部に対して、0.01～50重量部であり、0.05重量部～20重量部が好ましく、脱鉛半田実装用に適した特性を付与できる点で0.5～10重量部が極めて好ましい。0.01重量部未満であると、熱時の接着力向上の効果が得られず、50重量部を超えると保存安定性が悪くなる。

【0031】使用できるテトラカルボン酸二無水物とし

ては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェニン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチル\*

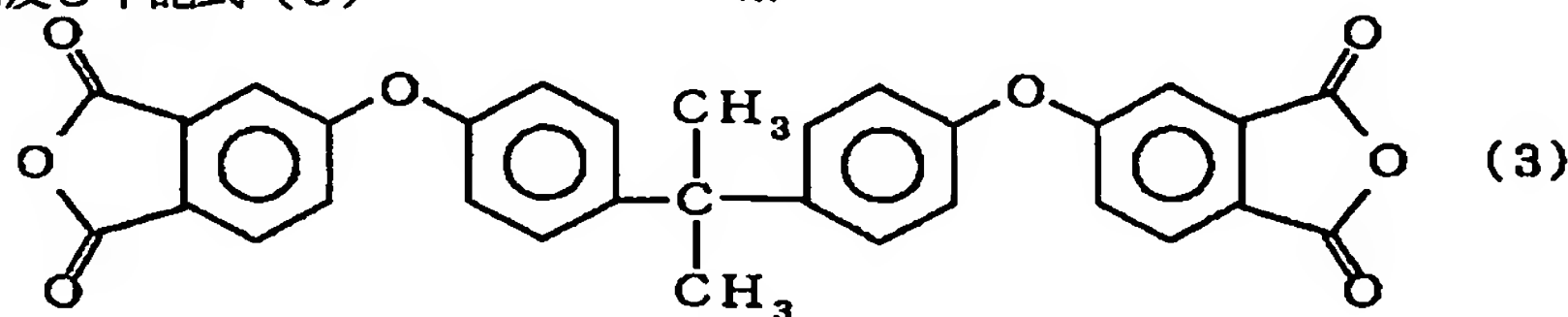
\* シラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物)スルホン、ビス(2, 2, 2)-オクト(7)-エン、2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、下記一般式(2)

【化12】



(ただし、n=2~20の整数を示す)で表されるテトラカルボン酸二無水物及び下記式(3)

※



で表されるテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、中でも、接着フィルムに低温接着性を付与できる点で上記一般式(2)で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましく、耐湿信頼性に優れる点で上記式(3)で表され

るテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらテトラカルボン酸二無水物は単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0032】また、上記一般式(2)で表されるテトラ

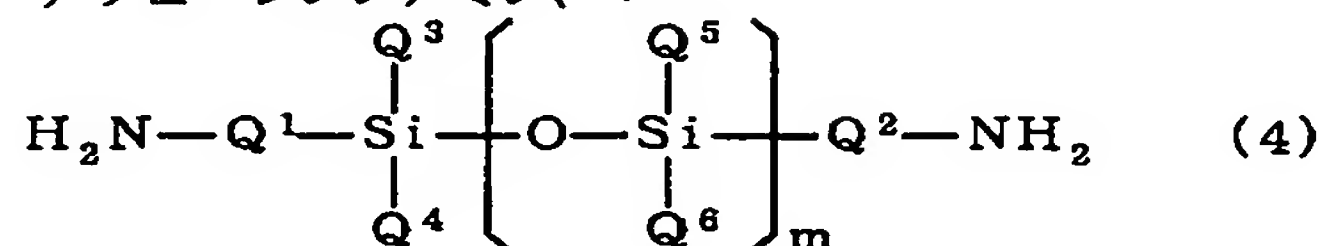


カルボン酸二無水物の含量は、全テトラカルボン酸二無水物に対して30モル%以上が好ましく、接着フィルムの低温接着性に優れる点で50%以上がより好ましく、70%以上が極めて好ましい。

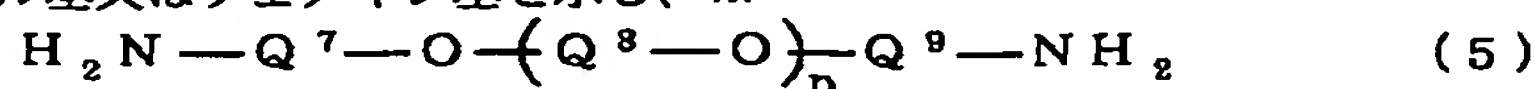
【0033】上記一般式(2)のテトラカルボン酸二無水物は、例えば、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができ、具体的には1,2- (エチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,3- (トリメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,4- (テトラメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,5- (ペンタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,6- (ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,7- (ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,8- (オクタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,9- (ノナメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,10- (デカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,12- (ドデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,16- (ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,18- (オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】また、上記式(3)で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量は、全テトラカルボン酸二無水物に対して30モル%以上が好ましく、接着フィルムの耐湿信頼性に優れる点で50%以上がより好ましく、70%以上が極めて好ましい。

【0035】上記ポリイミド樹脂の原料ジアミンとしては、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、o- (又はm-, p-) フェニレンジアミン、\*



(式中、 $\text{Q}^1$  及び  $\text{Q}^2$  は各々独立に炭素数が1~5のアルキレン基、又は置換基を有していてもよいフェニレン基を示し、 $\text{Q}^3$ 、 $\text{Q}^4$ 、 $\text{Q}^5$  及び  $\text{Q}^6$  は各々独立に炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、※



(ただし、 $\text{Q}^7$ 、 $\text{Q}^8$  及び  $\text{Q}^9$  は炭素数1~10のアルキレンであり、pは1~10の整数を示す)で表される脂肪族エーテルジアミンなどが挙げられ、中でも上記一般式(4)及び上記一般式(5)で表されるジアミンが、

\* 3,3'- (又は3,4'-) ジアミノジフェニルエーテル、4,4'- ジアミノジフェニルエーテル、3,3'- (又は3,4'-) ジアミノジフェニルメタン、4,4'- ジアミノジフェニルメタン、3,3'- (又は3,4'-、4,4'-) ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3,3'- (又は3,4'-、4,4'-) ジアミノジフェニルスルホン、3,3'- (又は3,4'-、4,4'-) ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'- (又は3,4'-、4,4'-) ジアミノジフェニルケトン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2'- (3,4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2- (3,4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3- (又は1,4-) ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'- (1-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3,4'- (1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4,4'- (1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2,2-ビス(4- (3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4- (4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4- (4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4- (4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4- (3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4- (4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4- (3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4- (4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の不飽和結合含有ジアミン、下記一般式(4)

【化14】

※ mは1~50の整数を示す)で表されるシロキサン系ジアミン、下記一般式(5)

【化15】

接着フィルムに低応力性及び低温接着性を付与できる点で好ましい。これらジアミンは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

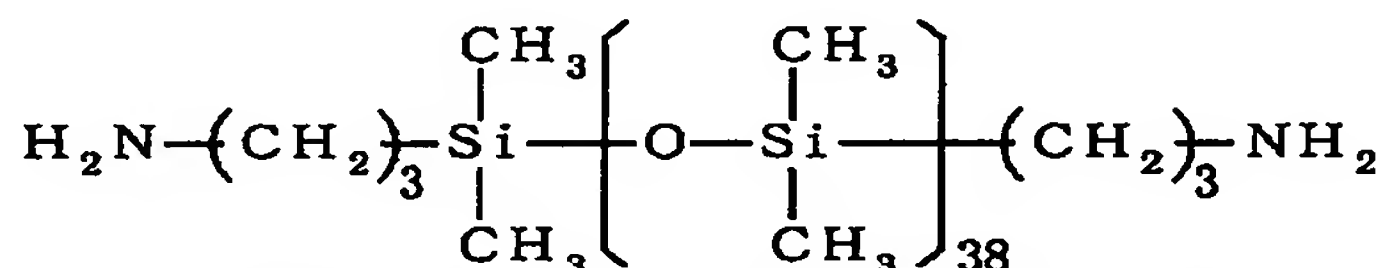
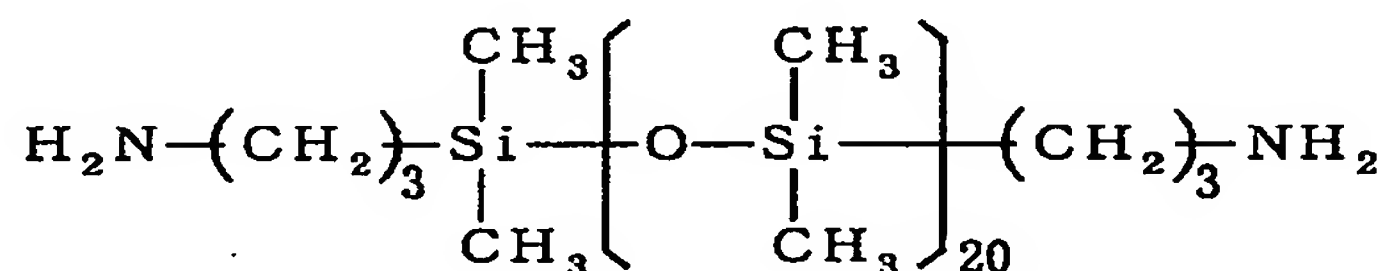
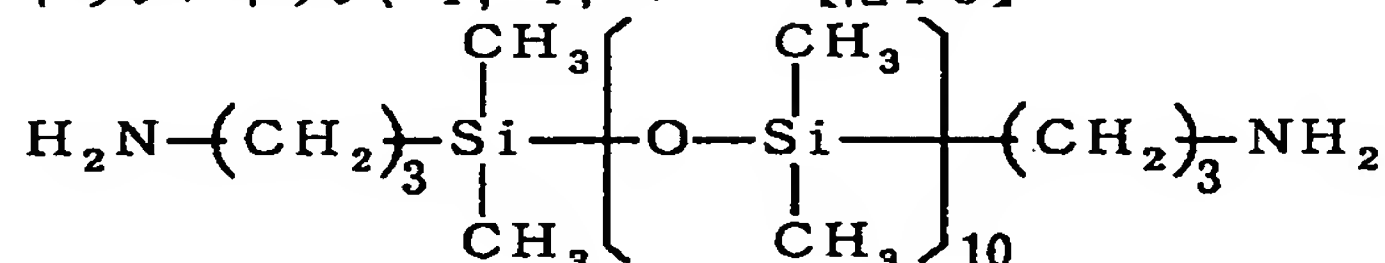
【0036】上記一般式(4)のシロキサン系ジアミン



としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, \*

\* 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン等のジアミン及び次式

【化16】



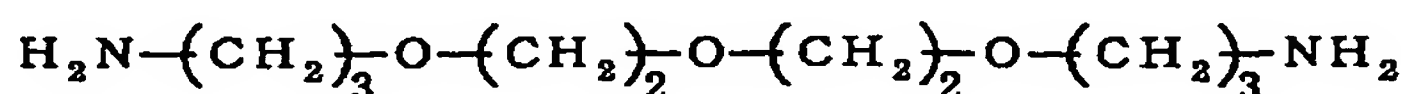
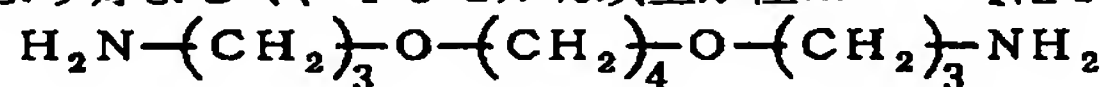
で表されるシロキサン系ジアミンなどが挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0037】上記一般式(4)のシロキサン系ジアミンの含量は、全ジアミンに対して3モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上が極\*

※めて好ましい。ジアミンの含量が3モル%未満であると、低応力性、低温接着性及び低吸湿性の特性を発揮できない傾向がある。

【0038】上記一般式(5)の脂肪族エーテル系ジアミンとしては、例えば、

【化17】



等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】上記一般式(5)の脂肪族エーテル系ジアミンの含量は、全ジアミンに対して3モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上が

極めて好ましい。ジアミンの含量が3モル%未満であると、低応力性及び低温接着性の特性を発揮できない傾向がある。

【0040】使用するポリイミド樹脂は、通常、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒中で縮合反

応させて製造できる。テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。

【0041】この場合、まずポリアミド酸が生成し、さらに加熱することで脱水閉環しポリイミド樹脂が生成する。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0042】用いる有機溶媒としては、原料及び生成するポリイミドを完全に溶解すれば特に制限はなく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等が挙げられる。反応初期の反応温度は0~80℃が好ましく、0~50℃がより好ましい。反応が進行しポリアミド酸が生成するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。

【0043】ポリイミド樹脂は、生成したポリアミド酸を加熱処理又は化学的処理により、脱水閉環させて得ることができる。加熱処理の場合の反応温度は、用いる原料によって変化するが、120~250℃が好ましい。また反応は、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン及びキシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。

【0044】化学的方法で脱水閉環させる場合は、脱水剤として、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物などを用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、各々1~8モルの範囲で使用するのが好ましい。

【0045】本発明の接着フィルムは、上記ポリイミド樹脂と上記一般式(1)のシランカップリング剤に加え、熱硬化性樹脂又はフィラーを含有させることができる。

【0046】上記熱硬化性樹脂は、熱により架橋反応を起こす反応性化合物である。このような化合物としては、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、ポリイソシアネート樹脂、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートを含む樹脂、トリアリルトリメリタートを含む樹脂、シクロペンタジエンから合成された熱硬化性樹脂、芳香族ジシ

アナミドの三量化による熱硬化性樹脂等が挙げられる。中でも、高温において優れた接着力を持たせることができる点で、エポキシ樹脂、シアネート樹脂及びビスマレイミド樹脂が好ましい。なお、これら熱硬化性樹脂は単独で又は二種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0047】上記熱硬化性樹脂を使用する場合、その使用量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し、200重量部以下が好ましく、100重量部以下がより好ましい。200重量部を超えるとフィルム形成性が悪くなる傾向がある。下限は特に制限されないが、0.1重量部以上が好ましい。

【0048】また、硬化のために、適宜硬化剤と硬化促進剤、又は触媒と助触媒を使用することができる。上記硬化剤としては、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられる。

【0049】上記硬化促進剤としては、熱硬化性樹脂を硬化させるものであれば特に制限はなく、例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が挙げられる。

【0050】上記硬化剤の使用量としては、上記熱硬化性樹脂100重量部に対して、0~200重量部が好ましい。上記硬化促進剤の使用量は、上記熱硬化性樹脂100重量部に対して、0~50重量部が好ましい。

【0051】好ましい熱硬化性樹脂の一つである、上記エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むものがより好ましく、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が極めて好ましい。このような樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型(又はAD型、S型、F型)のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型(又は4官能型)のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型(又は4官能型)のグリシジルアミン、ナフタレン樹脂のグリシジルアミン等が挙げられる。こ

れらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0052】上記エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられ、中でもフェノール系化合物が好ましく、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。

【0053】上記分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、トールフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、トリスフェノールノボラック樹脂、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール樹脂、フェノールアララルキル樹脂等が挙げられる。

【0054】好ましい熱硬化性樹脂の一つである、上記シアネート樹脂としては、例えば、2, 2'-ビス(4-シアネートフェニル)イソプロピリデン、1, 1'-ビス(4-シアネートフェニル)エタン、ビス(4-シアネート-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 3-ビス(4-シアネートフェニル-1-(1-メチルエチリデン))ベンゼン、シアネートッドフェノールジシクロペンタジエンアダクト、シアネートッドノボラック、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、\*

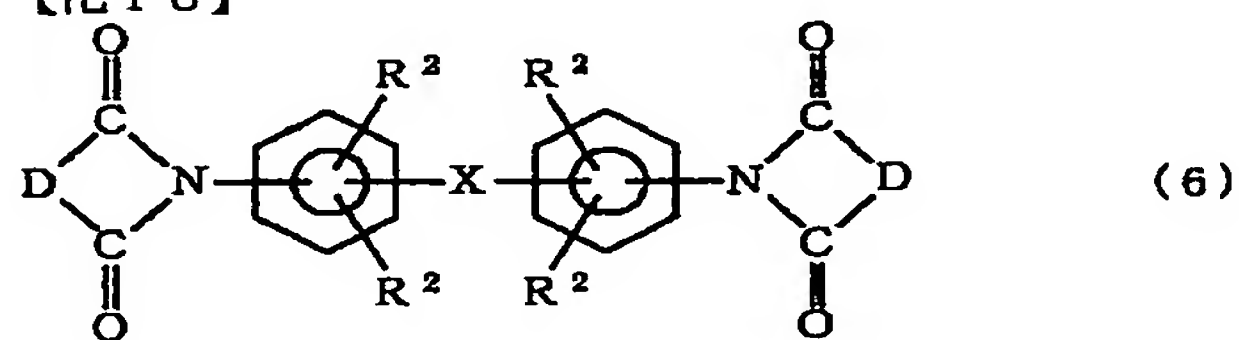
\*ビス(4-シアナートフェニル)エーテル、レゾルシノールジシアネート、1, 1, 1-トリス(4-シアネートフェニル)エタン、2-フェニル-2-(4-シアネートフェニル)イソプロピリデン等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0055】熱硬化性樹脂としてシアネート樹脂を使用する場合には、コバルト、亜鉛、銅等の金属塩や金属錯体を触媒とし、アルキルフェノール、ビスフェノール化合物、フェノールノボラック等のフェノール系化合物を助触媒とすることができる。

【0056】好ましい熱硬化性樹脂の一つである、上記ビスマレイミド樹脂としては、例えば、o- (又はm-, p-) ビスマレイミドベンゼン、4-ビス(p-マレイミドクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(m-マレイミドクミル)ベンゼン及び下記一般式(6)~(9)で表される化合物等が挙げられる。

【0057】

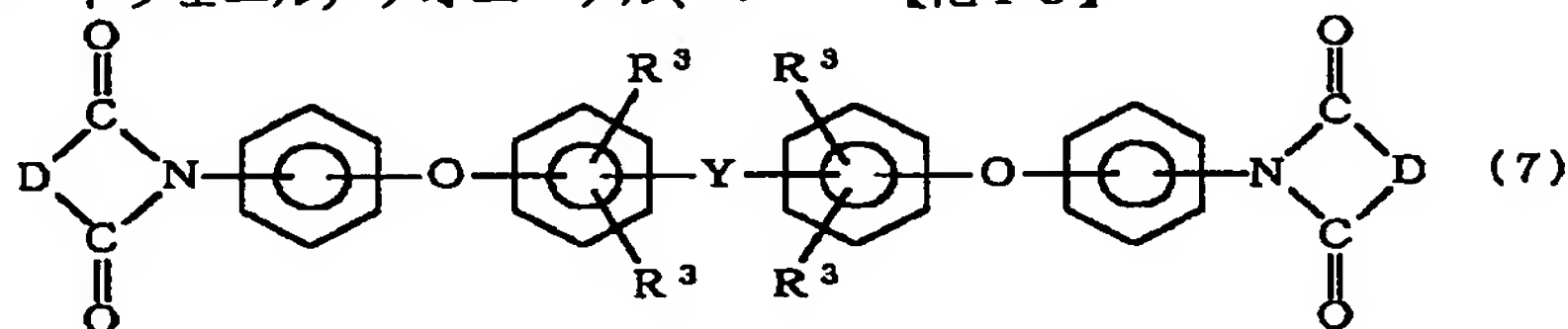
【化18】



(式中、XはO、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、S、CO、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示し、四つのR<sup>2</sup>は各々独立に、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、二つのDは各々独立にエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す)

【0058】

【化19】

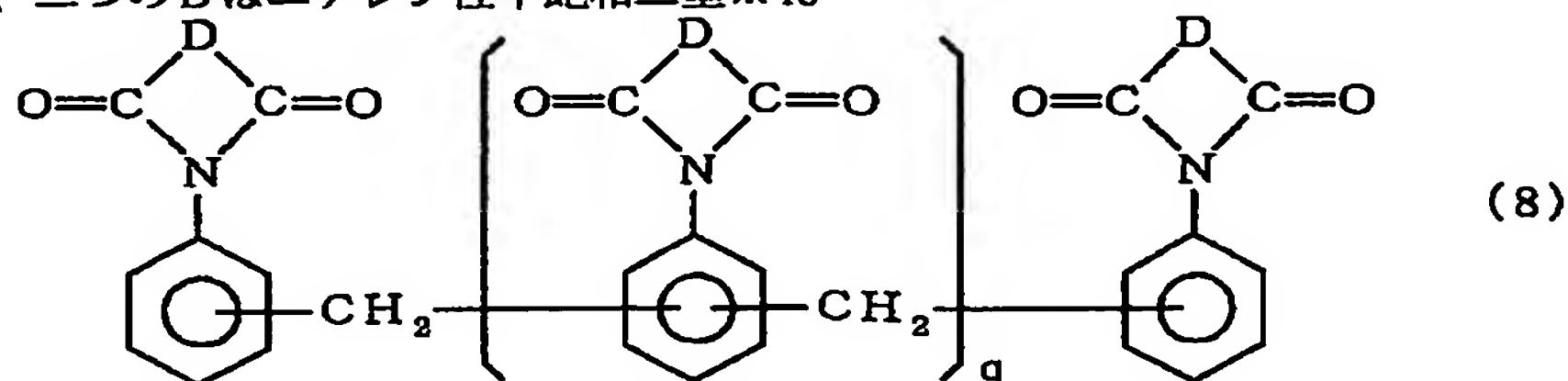


(式中、YはO、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、S、CO、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示し、四つのR<sup>3</sup>は各々独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、二つのDはエチレン性不飽和二重

※結合を有するジカルボン酸残基を示す)

【0059】

【化20】

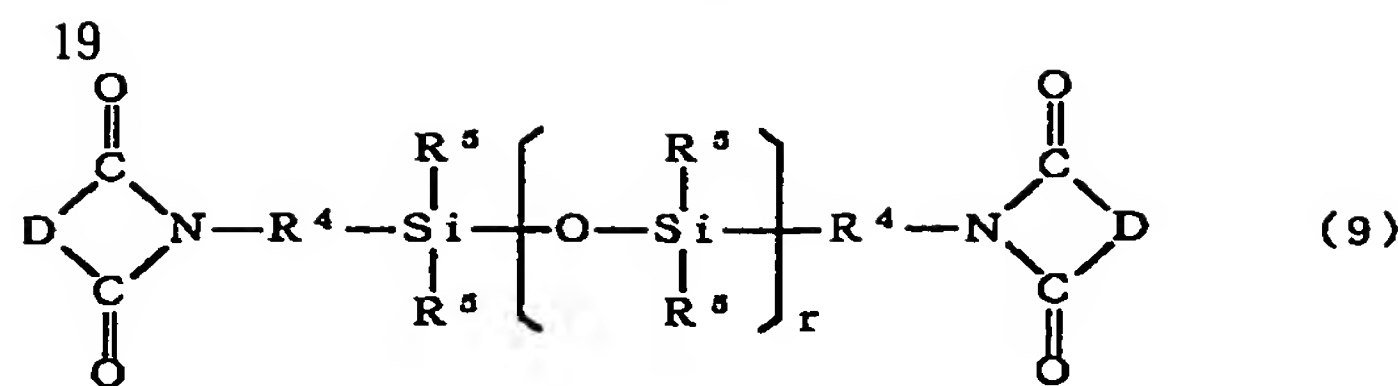


(式中、qは0~4の整数を示し、複数のDは各々独立にエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す)

【0060】

【化21】





(式中、二つの $\text{R}^4$ は各々独立に二価の炭化水素基、四つの $\text{R}^5$ は各々独立に一価の炭化水素基を示し、二つの $\text{D}$ は各々独立にエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示し、 $r$ は1以上の整数を表す)

【0061】なお、上記各構造式において、 $\text{D}$ で示されるエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基としては、マレイン酸残基、シトラコン酸残基等が挙げられる。

【0062】上記一般式(6)のビスマレイミド樹脂としては、例えば、4, 4-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4, 4-ビスマレイミドジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミド-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルフィド、4, 4-ビスマレイミドジフェニルケトン、2'-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、4-ビスマレイミドジフェニルフルオロメタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0063】上記一般式(7)のビスマレイミド樹脂としては、例えば、ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)フルオロメタン、ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)ケトン、2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

【0064】これらビスマレイミド樹脂の硬化を促進するため、ラジカル重合剤を使用してもよい。ラジカル重合剤の使用量は、ビスマレイミド樹脂100重量部に対して0.01~1.0重量部が好ましい。

【0065】上記ラジカル重合剤としては、例えば、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0066】上記フィラーとしては、例えば、銀粉、金粉、銅粉等の金属フィラー、シリカ、アルミナ、窒化ホ

ウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機フィラー、カーボン、ゴム系フィラー等の有機フィラーなどが挙げられる。

【0067】上記フィラーは所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、接着フィルムに導電性又はチクソ性を付与する目的で添加され、非金属無機フィラーは、接着フィルムに低熱膨張性、低吸湿性を付与する目的で添加され、有機フィラーは接着フィルムに靱性を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーは、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせで行うことができる。

【0068】フィラーを含有させる場合、その使用量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し、8000重量部以下が好ましく、4000重量部以下がより好ましい。下限は特に制限はないが、通常5重量部以上である。8000重量部を超えると接着性が低下する傾向がある。

【0069】次に本発明の接着フィルムの製造法について説明する。本発明の接着フィルムは、フィルム単独で又は基材の片面若しくは両面に、直接若しくは他の層を介して上記接着フィルムが積層されてなる基材付き接着フィルムとして使用することができる。

【0070】接着フィルムの製造時に使用する基材は、上記の接着フィルム製造時の加熱・乾燥条件に耐えるものであれば特に限定するものではない。例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルム等がある。これらのフィルムは2種以上組み合わせ多層フィルムとしてもよい。また、これらのフィルムは、シリコン系やシリカ系の離型剤で処理されたものであってもよい。

【0071】上記基材付き接着フィルムをそのまま半導体装置の接着剤として用いる場合、上記基材は耐熱性のフィルムであることが好ましい。上記耐熱性のフィルムとしては、例えば、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、メチルペンテンフィルム及びポリエーテルナフタレートフィルム等が挙げられる。

【0072】また本発明の接着フィルムは、例えば、あらかじめ接着フィルムをダイシングテープの粘着層面にラミネートすることにより、接着フィルムとダイシングフィルムを一体化した半導体用の接着フィルムとするこ

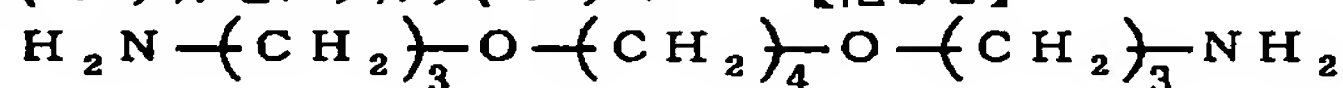
ともできる。この半導体用接着フィルムは、例えば、ウエハ裏面にラミネートし、ウエハ及び接着フィルムをダイシングした後に、接着フィルム付き半導体素子としてピックアップすることにより半導体装置の製造に利用することができる。

【0073】上記接着フィルムは、(I) ポリイミド樹脂及びシランカップリング剤並びに必要な応じて熱硬化性樹脂、フィラー及びその他の添加剤を有機溶媒中で混合し、(II) 基材上に前記混合物の層を形成させ、(III) 加熱・乾燥し、(IV) 基材を除去することにより製造することができる。

【0074】また、基材付き接着フィルムは、上記(I)～(III)の工程を行うことなく、上記(I)～(III)の工程を行えばよい。両面に接着フィルム層が積層されてなる基材付き接着フィルムの製造は、上記(I)～(III)の工程を行った後、(IV') 未塗装面上に前記混合物の層を形成させ、(V) 加熱・乾燥して製造することができる。

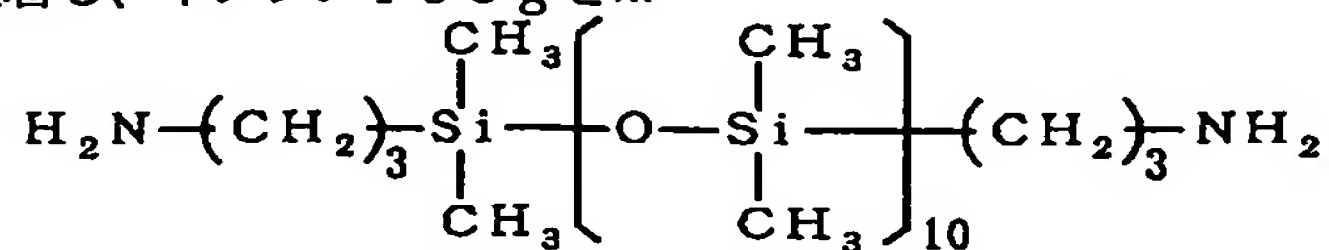
【0075】上記基材付き接着フィルムは、作業性を上げる等の目的で、基材と接着フィルムの間には他の層を挟んでいてもよい。このような層としては、例えば、基材と接着フィルムの剥離性を上げるための剥離層、基材と接着フィルムの付着強度を上げるための接着層等が挙げられる。

【0076】上記接着フィルムの製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば特に制限はなく、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチ\*



で表されるジアミン10.2g(0.05モル)を入れ、窒素気流下、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)250gを加えて溶液とした。フラスコを水浴上に移し、激しく攪拌しながら1,10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)52.2g(0.10モル)を少量ずつ加えた。酸二無水物がほぼ溶解したら、ゆっくりと攪拌しながら6時間反応させ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0082】次に、前記のポリアミド酸溶液が入った四つ口フラスコに蒸留装置を装着し、キシレン160gを※



で表されるジアミン72.0g(0.08モル)を入れ、窒素気流下、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)320gを加えて溶液とした。フラスコを水浴上に

\*ルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等が挙げられる。

【0077】上記接着フィルムの製造の際における加熱、乾燥条件は、使用した溶媒が十分に揮散する条件であればよい。乾燥温度は60℃～200℃の範囲が好ましく、乾燥時間は0.1～90分間が好ましい。

【0078】得られた接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックを含浸・硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の支持部材との接合に用いることができる。すなわち、上記したような半導体素子と支持部材との間に本発明の接着フィルムを挟み、加熱圧着して、両者を接着させる。加熱温度は100～300℃が好ましく、加熱時間は0.1～300秒間が好ましい。その後、ワイヤボンディング工程、封止材による封止工程を経て、半導体装置(半導体パッケージ)とされる。

【0079】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0080】実施例1～8及び比較例1～4

《ポリイミドの合成及びワニスの調合》下記A～Dのポリイミドを合成し、表1～3の配合表に示す通りに実施例1～8及び比較例1～4のワニスを調合した。

【0081】〔ポリイミドA〕攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた1リットルの四つ口のフラスコに、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン20.5g(0.05モル)及び次式

【化22】

※加えた。窒素気流下、180℃の油浴上で、激しく攪拌しながら、イミド化により生成する縮合水をキシレンと共に共沸留去した。その反応液を水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾別、乾燥してポリイミドAを得た。

【0083】〔ポリイミドB〕攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた1リットルの四つ口のフラスコに、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン8.2g(0.02モル)及び次式

【化23】

移し、激しく攪拌しながら4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)-ビス(フタル酸二無水物)52.0g(0.10モル)を少量ずつ加えた。酸

二無水物がほぼ溶解したら、ゆっくりと攪拌しながら6時間反応させ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0084】次に、前記のポリアミド酸溶液が入った四つ口フラスコに蒸留装置を装着し、キシレン210gを加えた。激しく攪拌しながら、窒素気流下、180℃の油浴上で加熱しながらイミド化により生成する縮合水をキシレンと共に共沸留去した。その反応液を水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾別、乾燥してポリイミドBを得た。

【0085】〔ポリイミドC〕攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた1リットルの四つ口のフラスコに、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン41.0g(0.10mol)を入れ、窒素気流下、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)250gを加えて溶液とした。フラスコを水浴上に移し、激しく攪拌しながら1, 2-(エチレン)ビス(トリメリテート二無水物)41.0g(0.10mol)を少量ずつ加えた。酸二無水物がほぼ溶解したら、ゆっくりと攪拌しながら6時間反応させ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0086】次に、前記のポリアミド酸溶液が入った四つ口フラスコに蒸留装置を装着し、キシレン220gを加えた。窒素気流下、180℃の油浴上で、激しく攪拌しながら、イミド化により生成する縮合水をキシレンと共に共沸留去した。その反応液を水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾別、乾燥してポリイミドCを得た。

【0087】〔ポリイミドD〕攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた1リットルの四つ口のフラスコに、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン19.8g(0.10mol)を入れ、窒素気流下、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)215gを加えて溶液とした。フラスコを水浴上に移し、激しく攪拌しながら1, 10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)52.2g(0.10mol)を少量ずつ加えた。酸二無水物がほぼ溶解したら、ゆっくりと攪拌しながら6時間反応させ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0088】次に、前記のポリアミド酸溶液が入った四つ口フラスコに蒸留装置を装着し、キシレンを140gを加えた。窒素気流下、180℃の油浴上で、激しく攪拌しながら、イミド化により生成する縮合水をキシレンと共に共沸留去した。その反応液を水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾別、乾燥してポリイミドDを得た。

【0089】なお、表1～3において、種々の記号は下記のものを意味する。

S510:チッソ(株)製、3-グリシドキシプロピルト

リメトキシシラン

S520:チッソ(株)製、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン

A-1310:日本ユニカー(株)製、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン

A-1100:日本ユニカー(株)製、3-アミノプロピルトリエトキシシラン

A-189:日本ユニカー(株)製、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

10 A-187:日本ユニカー(株)製、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

【0090】ESC N195:住友化学工業(株)製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量200)

エピコート834:油化シェルエポキシ(株)製、ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量250)

DME-100:新日本理化学(株)製、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量155)

BPO-60E:新日本理化学(株)製、プロピレンオキシド付加体ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量314)

BMI-M:三井化学(株)製、ノボラック型ビスマレイミド樹脂

L-10:旭チバ(株)製、ビスフェノールF型シアネート樹脂

XU-366:旭チバ(株)製、フェニル1-(1-メチルエチリデン)ベンゼン型シアネート樹脂

【0091】H-1:明和化成(株)製、フェノールノボラック(OH当量106)

30 NH-7000:日本化薬(株)製、ナフトールノボラック(OH当量140)

トリスフェノールTC:本州化学(株)製、トリスフェノールノボラック(OH当量160)

XL-225:三井化学(株)製、キシリレン変性フェノールノボラック(OH当量175)

【0092】DMAc:ジメチルアセトアミド

DMF:ジメチルホルムアミド

NMP:N-メチルピロリドン

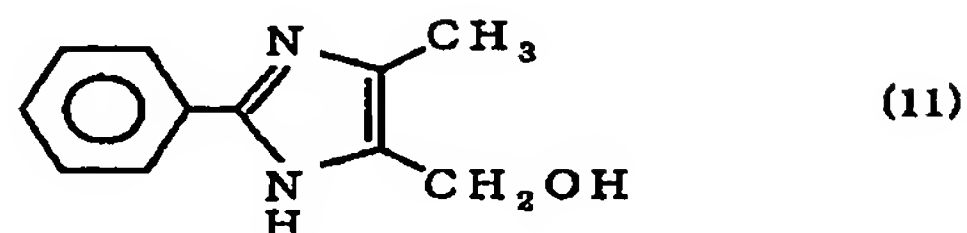
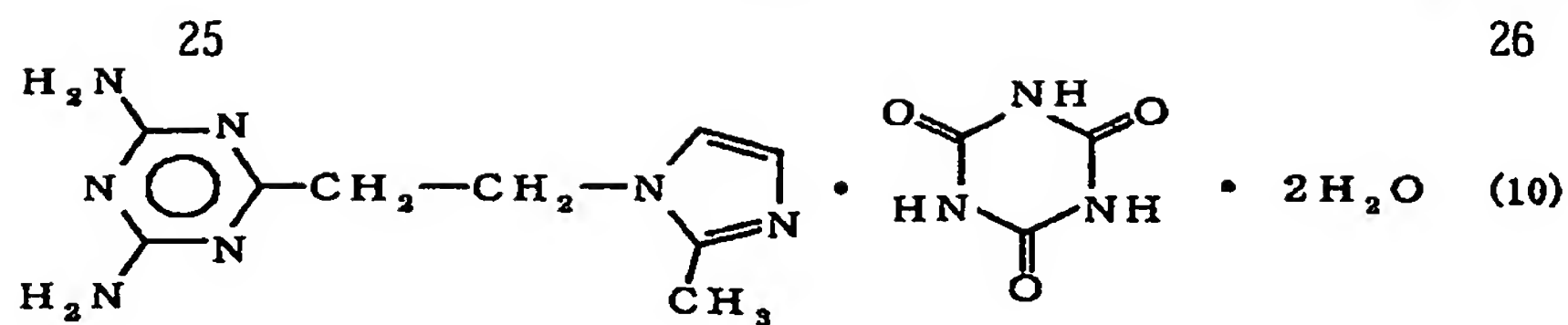
40 【0093】2MA-OK:四国化成工業(株)製、式(10)で表されるイミダゾール化合物

2P4MHZ:四国化成工業(株)製、式(11)で表されるイミダゾール化合物

【0094】

【化24】





【0095】

\*10\* 【表1】  
表 1

成 分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリイミド (重量部)	A (100)	A (100)	A (100)	A (100)
シランカップリング剤 (重量部)	S510 (5)	A-1310 (15)	A-1100 (100)	A-189 (1)
熱硬化性樹脂 (重量部)	ESCNI95 (20)	BMI-M (40)	—	L-10 (20)
硬化剤 (重量部)	H-1 (17.5)	—	—	—
硬化促進剤 (重量部)	2MA-OK (0.2)	—	—	ナフテン酸Mn/ ノニルフェノール (0.15/1.0)
フィラー (重量部)	アルミナ (100)	—	—	TCG-1 (80)
溶媒 (重量部)	DMF (500)	NMP (350)	NMP (450)	DMAc (500)

【0096】

※ ※ 【表2】  
表 2

成 分	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリイミド (重量部)	B (100)	B (100)	B (100)	B (100)
シランカップリング剤 (重量部)	S520 (10)	A-189 (5)	A-187 (0.5)	A-1100 (1)
熱硬化性樹脂 (重量部)	エポコート834 (20)	—	XU-366 (30)	BPO-60E (30)
硬化剤 (重量部)	NH-7000 (8.4)	—	—	トリスフェノールTC (15.3)
硬化促進剤 (重量部)	2P4MHZ (0.15)	—	ナフテン酸Cu/ ノニルフェノール (0.1/0.8)	2MA-OK (0.25)
フィラー (重量部)	TCG-1 (120)	窒化ホウ素 (150)	アルミナ (190)	—
溶媒 (重量部)	NMP (400)	DMAc (500)	DMF (300)	DMAc (450)

【0097】

【表3】

表 3

成 分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリイミド (重量部)	C (100)	C (100)	D (100)	D (100)
シランカップ リング剤 (重量部)	—	—	—	—
熱硬化性樹脂 (重量部)	DME-100 (20)	—	ESC N195 (20)	L-10 (30)
硬化剤 (重量部)	XL-225 (22.6)	—	H-1 (17.5)	—
硬化促進剤 (重量部)	2P4MHZ (0.1)	—	2MA-OK (0.2)	ナフテン酸Mn/ ノニルフェノール (0.15/1.0)
フィラー (重量部)	シリカ (80)	TCG-1 (200)	アルミナ (190)	—
溶媒 (重量部)	80 (400)	DMAc (500)	DMF (300)	DMAc (450)

【0098】＜接着フィルムの製造＞上記ワニスを上記ワニスを30～50μmの厚さに基材（ポリプロピレンフィルム）上に塗布し、80℃で10分、続いて150℃で30分加熱し、その後、室温で基材から剥がして、接着フィルムを得た。

\*で得られた接着フィルムについて、ピール接着力を測定し、また、実施例1～8、比較例1～4で得られた接着フィルムを用いて、リードフレームにシリコンチップを接合させたときのチップ反りを測定した（表4～表6）

【0100】

【0099】＜評価試験＞実施例1～8、比較例1～4\*

【表4】

表 4

項目	測定温度	接着温度	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ピール強度 (kgf/chip)	245℃	180℃	2.8	2.5	1.9	2.5
		250℃	2.7	2.6	1.7	2.3
	275℃	180℃	2.2	1.9	1.5	2.0
		250℃	2.0	2.2	1.8	2.2
チップ反り (μm)			5	4	6	7

【0101】

※ ※ 【表5】

表 5

項目	測定温度	接着温度	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ピール強度 (kgf/chip)	245℃	180℃	2.0	1.5	2.2	2.1
		250℃	2.3	1.9	1.9	1.7
	275℃	180℃	2.2	1.7	2.1	2.3
		250℃	1.9	1.8	2.2	1.9
チップ反り (μm)			3	4	3	5

【0102】

【表6】

表 6

項目	測定温度	接着温度	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ピール強度 (kgf/chip)	245℃	180℃	0.5	0.3	1.0	0.7
		250℃	1.7	0.2	1.8	1.2
	275℃	180℃	0.4	0.1	0.5	0.4
		250℃	1.0	0.1	0.9	0.7
チップ反り (μm)			51	58	45	43

【0103】＜ピール接着力の測定法＞接着フィルムを5mm×5mmの大きさに切断し、これを5×5mmのシリコンチップと銅リードフレームの間に挟み、1000gの荷重をかけて、180℃又は250℃で5秒間圧着させたのち、180℃で、1時間加熱して接着フィルムを硬化させた。245℃又は275℃、20秒加熱時の引き剥がし強さをプッシュプルゲージで測定した。

【0104】＜チップ反りの測定法＞接着フィルムを10mm×10mmの大きさに切断し、これを銅リードフレームと10mm×10mmの大きさのシリコンチップとの間に挟み、1000gの荷重をかけて、250℃、20秒間\*20

10\* 圧着させた後、室温に戻し、これについて表面粗さ計を用い、対角線方向に10mmスキャンし、ベースラインからの最大高さ(μm)を求めて、チップ反りとした。

【0105】

【発明の効果】本発明の接着フィルムは、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接着材料として、良好な熱時接着力及び実装時の270℃前後の半田付け熱履歴に耐える高い半田耐熱性を有し、かつ、低応力性、低温接着性にも優れる。従って、銅リードフレーム及び絶縁性支持基板のダイボンド材としても好適に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
183/04		183/04	
183/07		183/07	
H 0 1 L 21/52		H 0 1 L 21/52	E

(72)発明者 武田 信司  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内



F ターム(参考) 4F100 AH06A AK01A AK07 AK49A  
AT00B BA02 CA23A CB00A  
EH112 EH462 EJ302 EJ422  
EJ67A EJ862 EK00 GB41  
JB13A JJ03B JL11A  
4J004 AA11 AB05 BA02 CA04 CA06  
CC02 EA03 EA05 FA05  
4J040 CA122 DF002 EB042 EB062  
EB112 EB132 EC042 EC052  
EC062 EC072 ED112 EF002  
EF272 EH031 EH032 EK032  
EK082 GA01 GA04 GA11  
GA14 GA20 GA24 HA026  
HA066 HA136 HA306 HA326  
HA346 HA366 HB15 JA09  
JA12 JB02 KA16 KA42 LA06  
LA08 LA09 MA04 MB05 NA20  
PA30  
4J043 PA01 PA04 PA08 QB15 QB26  
RA34 RA35 SA06 SA42 SA47  
SB02 TA22 TB02 UA022  
UA032 UA052 UA062 UA121  
UA122 UA131 UA132 UA151  
UA152 UA252 UA262 UA332  
UA712 UA761 UA771 UA781  
UB011 UB012 UB021 UB022  
UB051 UB061 UB121 UB122  
UB131 UB132 UB141 UB151  
UB152 UB172 UB281 UB301  
UB302 UB351 UB352 XA13  
YA05 YA06 YA08 ZA12 ZA46  
ZB11 ZB50  
5F047 AA11 AA13 AA17 BA21 BB03  
BB16 BB18